

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-225641

⑫ Int. Cl.

C 08 J 5/24  
B 32 B 15/08  
27/04

識別記号

CFC  
105

庁内整理番号

6363-4F  
7310-4F

⑬ 公開 平成1年(1989)9月8日

6701-4F 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性エポキシ樹脂積層板の製造方法

⑮ 特願 昭63-53055

⑯ 出願 昭63(1988)3月7日

⑰ 発明者 渡辺 隆 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑰ 発明者 横澤 舞哉 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑰ 発明者 佐藤 俊一 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑯ 代理人 弁理士 廣瀬 章

## 明細書

## 1. 発明の名称

耐熱性エポキシ樹脂積層板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールAあるいはテトラプロモビスフェノールAとの反応生成物をエポキシ樹脂に添加してなるプリプレグ用ワニスを使用することを特徴とする耐熱性エポキシ樹脂積層板の製造方法。

2. トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールAあるいはテトラプロモビスフェノールAとを有機溶剤に溶解し90~160℃で反応させることを特徴とする請求項1記載の耐熱性エポキシ樹脂積層板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電気絶縁材料である積層板、鋼積層板及び多層プリント配線板に利用されかつ耐熱性に優れたエポキシ樹脂に関する。

## 〔従来の技術〕

エポキシ樹脂鋼強積層板は、電気、電子機器の分野で広く利用されているが、このような積層板はその加工工程での加熱冷却によってふくれ、はがれ等の欠点を発生することが多い。これを解消するために、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂を用いて強化することが行われ或程度の耐熱性向上に効果はあるが、未だ充分ではない。

一般に積層板は樹脂ワニスを紙布基材に合浸積層して加熱加圧して作るが、エポキシ樹脂積層板を製造するためのエポキシ樹脂ワニスの原材料となるエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤は何れも有機溶剤に溶解し易い性質を必要とする。したがって、エポキシ樹脂の耐熱性向上のために添加する変性樹脂は有機溶剤に溶け易いものでないと使用できない。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

従来特殊エポキシ樹脂として注目されているものにトリアシン環を有する多官能エポキシ樹

脂トリグリシジルイソシアヌレートがある。融点約120℃の固体で、優れた耐熱性を持ち、電気的及び機械的特性も優れているから、A型エポキシ樹脂では不十分であった応用分野に利用されつつある。

しかしながら、トリグリシジルイソシアヌレートはほとんどすべての有機溶剤に難溶であって、樹脂板に利用するには溶剤に溶かしてワニスとし得るという条件が必要であるためにエポキシ樹脂樹脂板に利用できない問題があった。  
〔課題点を解決するための手段〕

本発明者は、以上の問題点にかんがみ検討の結果、トリグリシジルイソシアヌレートを加熱した有機溶剤中でビスフェノールAまたはテトラブロモビスフェノールAと反応させると、室温の有機溶剤中に溶解し易いトリアジン環を有するコポリマーが生成することを見出だした。

トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールAあるいはテトラブロモビスフェノールAとの反応は有機溶剤中で行うのが好ましい。

トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールAあるいはテトラブロモビスフェノールAの配合比はモル比で1.0～4.0が良く、さらに好ましくは2.0～3.0とする。

反応触媒は、トリフェニルホスフィン、トリエチルアミン、イミダゾール化合物などの塩基剤、テトラメチルアンモニウムクロライドのようなく級オニウム塩等、通常のビスフェノールA型エポキシ樹脂の二段階合成法に用いる触媒が使用可能である。

トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノール類との反応は、トリグリシジルイソシアヌレートの反応性が高いため、その反応熱によって高分子化が急激におきる。したがって、配合比、有機溶剤の種類と量、触媒の種類の選択によって反応温度が低くなるよう調節することが要點であって、加熱装置のみによる温度制御は難しい。

ビスフェノールAあるいはテトラブロモビスフェノールAは必ずしも100%反応させる必

無溶剤での反応では、ワニスとした時に不溶のグリ化物を生ずるからである。この時用いる有機溶剤はビスフェノールAあるいはテトラブロモビスフェノールAを均一に溶解するものであれば、生成したトリアジン環を含むコポリマーの溶解性が良く好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、などのエーテル類、トルエン、キシレンなどの芳香族、さらにはジメチルホルムアミドなどを挙げることができます。これら有機溶剤は2種以上を併用可能である。

反応温度は高くなると制御困難となるから、有機溶剤の沸点は低い方がよく、80～130℃が好ましい。

有機溶剤の使用量は、反応系中に5重量%以上使用することが好ましいが、さらに好ましくは反応温度が90～160℃となるように反応系の10～50重量%が良い。

要はなく、液体クロマトグラフィによってトリグリシジルイソシアヌレート単独のピークが消滅した時点で反応を停止する。オリゴマー中の未反応エポキシ基及び未反応ビスフェノールAあるいは未反応テトラブロモビスフェノールAは、プリブレグの製造工程及び加熱積層工程で反応して硬化物中へ吸込まれるのでコポリマー溶液の時点で未反応のまま存在することに問題はない。

以上のようにして、トリグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールAまたはテトラブロモビスフェノールAとの反応によってトリアジン環を有するコポリマーを得た。反応によって得た固体分5～30部のコポリマー溶液を、エポキシ当量が17.0～1000 g/eq. 約ましくは350～650 g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂の奥素化物に添加することで耐熱性に優れた積層板とができる。また、エポキシ当量150～500 g/eq. 約ましくは180～250 g/eqのノボラック型エポキシ

樹脂を添加しても良い。

硬化剤は、ジシアジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、0-フェニレンジアミン等のアミン系硬化剤を用い、その使用量はエポキシ樹脂に対して0.3～1.4当量とする。

硬化促進剤は、2エチル4メチルイミダゾール、2フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、2,4,6トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2(ジメチルアミノメチル)等の第3級アミンを使用し、エポキシ樹脂100部に対して0.1～1部を配合する。

有機溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ等を使用し、エポキシ樹脂の濃度を40～80%とする。

本発明によるエポキシ樹脂積層板用ワニスを基材となる紙、ガラス布またはガラスベーパーに含浸し、100～200°Cの乾燥装置内で1

5～30分間乾燥し、半硬化状態のエポキシ樹脂プリブレグを製造する。プリブレグの樹脂分は30～70%とする。さらに、そのプリブレグを用いて温度130～180°C、圧力10～100kg/cm<sup>2</sup>、時間30～180分の条件で加熱加圧して成形する。

#### 実施例

トリグリジルイソシアヌレート(日産化成製TBPICエポキシ当量297g/eq)10部、テトラブロモビスフェノールA(帝人化成製ファイヤガード#2000)50部、エチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤製)15部、2エチル4メチルイミダゾール(四国化成製)0.002部を混合して120°Cで攪拌反応させる。内容物は100°Cで溶解し、反応熱で還流温度144°Cとなり安定する。2時間反応させた後冷却してコポリマー溶液を得た。反応1時間及び2時間のGPCチャートを第1図に示す。

このコポリマー溶液と臭素化ビスフェノール

A型エポキシ樹脂(日本チバガイギ社製アラルダイト2011、エポキシ当量480g/eq)、硬化剤としてジシアジアミド(日本カーバイド製)3部、硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾール0.1部、溶剤としてメチルエチルケトン(丸善石油化学製)10部、メチルグリコール30部に添加溶解してワニスとした。

このワニスをガラス布(日東防護18Wエポキシシラン処理)に含浸し樹脂分38～42%として150°Cで3分乾燥して得たプリブレグを、常法によって165°C、40kg/cm<sup>2</sup>で120分間加熱加圧して1.6mm厚の鋼板積層板を得た。

この鋼板積層板の銅箔をエッティング除去して50×50mmの試験片を作成し、ブレッシャークッカー処理(121°Cの水蒸気中)後、はんだ耐熱性試験(260°C30秒浸漬)を行った。

その結果を表1に示す。

#### 比較例1

エポキシ樹脂(日本チバガイギ社、アラルダ

イト8011)100部をメチルエチルケトン25部に溶解したものにジシアジアミド3部をメチルエチルケトン10部、メチルグリコール30部に溶解して添加し、2エチル4メチルイミダゾール(四国化成製)0.1部を添加してワニスとした。

得たワニスを用い実施例と同様に鋼板積層板を製造した。実施例と同様にして得た試験結果を表1に示す。

#### 比較例2

エポキシ樹脂(アラルダイト8011)90部、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(住友化学製ESCN220Pエポキシ当量217g/eq)10部をメチルエチルケトン25部に溶解したものにジシアジアミド3部、メチルエチルケトン10部、メチルグリコール30部、2エチル4メチルイミダゾール(四国化成製)0.1部を添加してワニスとした。得たワニスを用い、実施例と同様に鋼板積層板を作り、実施例と同様にして得た試験結果を表1に

示す。

表 1

		実施例	比較例1	比較例2
ワニス	0日目	301	368	325
グルタイム(秒)	14日目	284	354	314
ブリブレグ樹脂流れ		21.2%	22.7%	21.6%
ブリブレググルタイム		32秒	61秒	46秒
耐 熱 性	処理時間 1時間	○	○	○
	2時間	○	○	○
	3時間	○	△	○
	4時間	○	×	○
	5時間	×	×	×
	6時間	×	×	×
	7時間	○	×	×
	8時間	×	×	×

注) 耐熱性 評価

○:異常なし

△:若干のミーゼリング又はふくれ発生

×:ミーゼリング又はふくれ発生

## 【発明の効果】

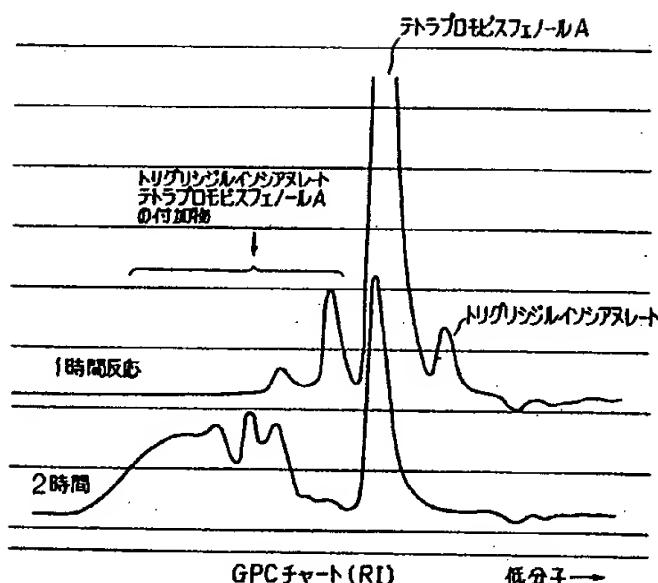
本発明において、クリンジルイソシアヌレートとビスフェノールAあるいはテトラブロモビスフェノールAとの反応生成物は第1図のチャートによって明らかである。

また、反応生成物を利用した実施例の耐熱性が顕著であることは表1によって明らかである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明一実施例に関するG P Cチャートである。

代理人弁理士 廣瀬 章



第1図

DERWENT-ACC-NO: 1989-304994

DERWENT-WEEK: 198942

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of laminated board of heat resistant epoxy! resin - by reacting tri:glycidyl isocyanurate with bisphenol=A adding to epoxy! resin to prepare varnish

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0053055 (March 7, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 01225641 A</u>	September 8, 1989	N/A	004	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP01225641A	N/A	1988JP-0053055	March 7, 1988

INT-CL\_(IPC): B32B015/08; B32B027/04 ; C08J005/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP01225641A

BASIC-ABSTRACT: Laminated board is made of heat resistant epoxy resin and is produced by reacting triglycidyl isocyanurate with bisphenol-A or tetrabromo bisphenol-A. Reaction prod. is added to epoxy resin to prepare varnish for pre-preg. Both triglycidyl isocyanurate and (tribromo)-bisphenol-A are dissolved in solvent and reacted at 90-100 deg.C.

Pref. ratio of (triglycidyl isocyanurate)/(bisphenol-A cpd.) 0 1/4 (pref. 2/3).

Pref. curing agents are dicyan-diamide, diamindiphenyl methane, diamino diphenyl sulphone, o-phenylene diamine, and the amt. to be used is 0.1-0.4 equ. wt.

USE/ADVANTAGE - The prods. have excellent heat resistance and are used as electric insulators, e.g. laminated board, Cu-foil laminate, multiprint circuit boards.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS:

PRODUCE LAMINATE BOARD HEAT RESISTANCE POLYEPOXIDE RESIN  
REACT TRI **GLYCIDYL**  
**ISOCYANURATE BISPHENOL=A** ADD POLYEPOXIDE RESIN  
PREPARATION VARNISH

DERWENT-CLASS: A21 A32 A85 L03 P73

CPI-CODES: A05-A04; A09-A01A; A10-E08C; A12-E01; A12-S08A;  
A12-S08D2;  
L03-H04E1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0624U; 0737U ; 1264U ;  
5110U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0208 0229 0231 1282 1351 1601 2002 2020 2178 2198 2296  
2300

2301 2493 2600 2718 2728 2737 2740

Multipunch Codes: 014 03- 04- 045 062 163 169 175 177 199 226 231 240 273  
331

336 341 359 47& 473 477 48- 541 546 623 627 628 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-135077

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-232345